

## 第4章 水素病

前節最後で我々の目指すアニールフリーの表面処理法を試み、残念ながら水素病に直面した。次章以後、この水素病の完全解決を目指した研究について述べる。本章ではその準備として水素病についての予備知識を与える。また、以後の章で用いる我々の水素病の評価方法、ニオブ中の水素ガス分析法、さらに表面欠陥での水素のトラッピング等について述べる。

### 4.1 水素病とは

水素を吸蔵した高純度ニオブ製の加速空洞が、100K 付近の温度領域に長時間（10 分以上）晒されると、ニオブ中に固溶状態として存在する水素が相転移を起こし、ニオブと結合してニオブ水素化物を形成する。このニオブ水素化物は低質の超伝導体（ $T_c$ 、 $H_c$  共に小さい）であるために、極低温で付加的表面抵抗が超伝導空洞に発生し、 $Q$  値が著しく低下する[4-1]、[4-2]。この現象を水素病と呼んでいる。

#### 4.1.1 化学研磨における水素病の発見

図 4-1 は、高純度ニオブを使った超伝導空洞を化学研磨した場合に観察された水素病の初めてのシステムティックな実験結果である。尚、吸蔵水素量にもよるが、一般的には水素病はリアクターグレードのニオブ材では起こりにくい。そのような材料では酸素等の格子間不純物を多く含んでおり、溶存水素は危険温度領域で酸素と結合し、ニオブ水素化物を形成しないからである。1990 年代に化学研磨に於ける水素病が発見された理由は、ニオブの純度が向上し RRR の高い高純度ニオブ材が入手可能となり水素病が顕著になったためである。

既に述べたように、電解研磨での水素病は、リアクターグレードのニオブ材の頃から顕在し、化学研磨による水素病の発見以前でもよく知られていた（1980 年代）。しかし、当時は水素病が冷却速度に依存することまでは理解されていなかった。特に、液体ヘリウムが高価な日本では、液体ヘリウムの消費量を減らすために一晩かけて液体窒素による空洞予備冷却を行いその後、液体ヘリウムで冷却するプロセスが取られた。その結果、空洞がその予備冷却時に長時間危険温度に曝されたために水素病の問題が顕在化したと考えられる。

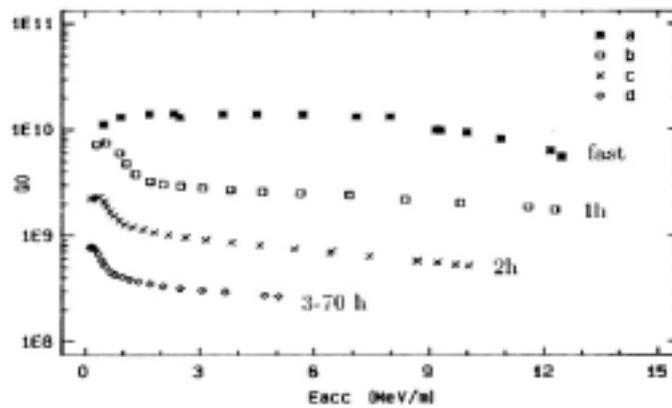
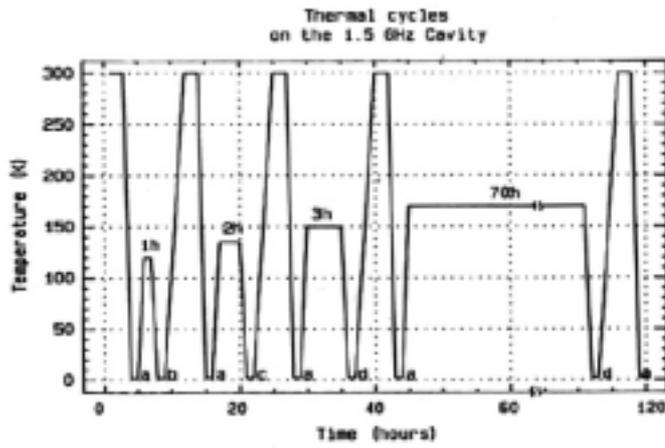


図 4-1. 熱サイクルによる水素病の出現 [4-1]

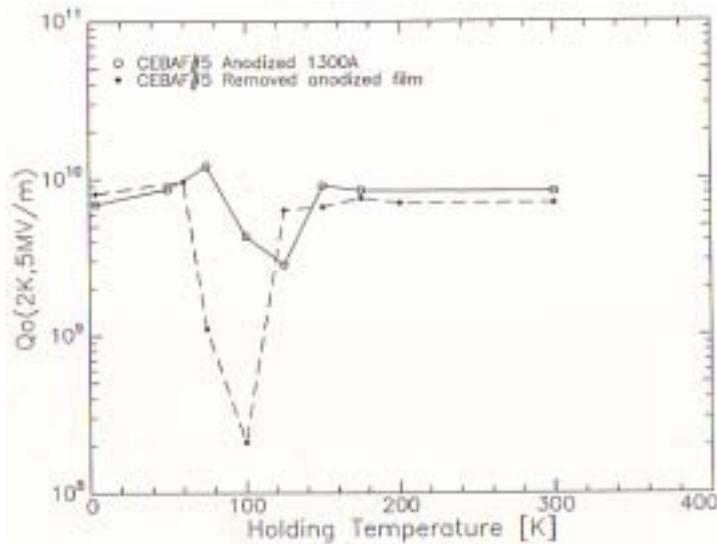


図 4-2. 水素病が発現する危険な温度領域 [4-2]

#### 4.1.2 水素病の発現温度領域

図 4-2 は、水素病の発現する危険温度領域を詳しく測定した結果である。化学研磨処理上がりの場合、120K 70K の温度領域で水素

病が発現し、100K 付近が最も危険であることが分かる。一方、化学研磨面に陽極酸化を施し、五酸化ニオブ膜を表面に形成した場合、危険温度領域は 140K 80K と多少変わるが、その処理により水素病が 1/10 程度に緩和される。

#### 4.1.3 水素病の回復温度

図 4-3 に示すように、100K 付近での相転移により生じたニオブ水素化物の結合は 150K 以上に昇温すれば解消する。その後、急冷した空洞では水素病が消える。このことからニオブ水素結合エネルギーは 15meV 程度と見られる。

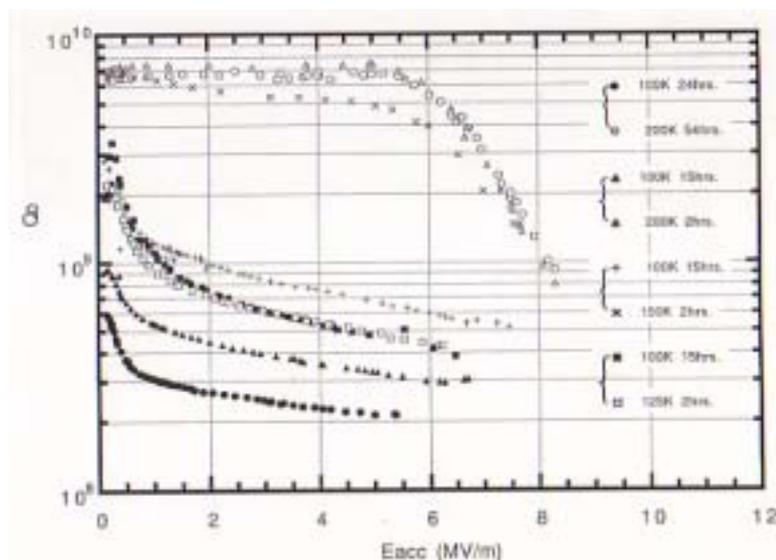


図 4-3. 水素病の回復温度 [4-1]

#### 4.1.4 水素病のメカニズム

上記のような超伝導空洞の Q 値に関する不思議な振舞いに対して表面で何が起きているか、この分野での共通理解は以下のようなものである。ニオブ空洞が冷却される時、ニオブ中に吸蔵されている水素は、始めは固溶状態にあるが温度が下がるにつれて溶解度が下がり、やがてある温度で臨界溶解度に達する。その温度以下ではニオブは固溶状態では存在できず、他の不純物やニオブと結合する。酸素等の不純物の多い場合には、水素は主にこの不純物と結合し、ニオブと結合することは少ない。高純度ニオブでは、そのような不純物が少なく、水素はニオブと結合してニオブハイドライドを形成するようになる。これは、お湯に食塩を十分溶解させ、その後冷却して食塩の飽和溶解度に達すると、その温度以下で食塩が析出沈澱

する現象と似ている。図 4-4 にニオブ-水素系の相図を示す。190K 以上では、ニオブ中の水素(比較的微量)は + 相として溶解している。温度が 150K 程度になるとそれが  $\beta$  相に沈澱する。この  $\beta$ - $Nb_xH_y$  は低質の超伝導体 ( $T_c, H_c$  共に小さい) であり、そのために表面抵抗が増加したり、低い RF-magnetic field でクエンチしたりする。

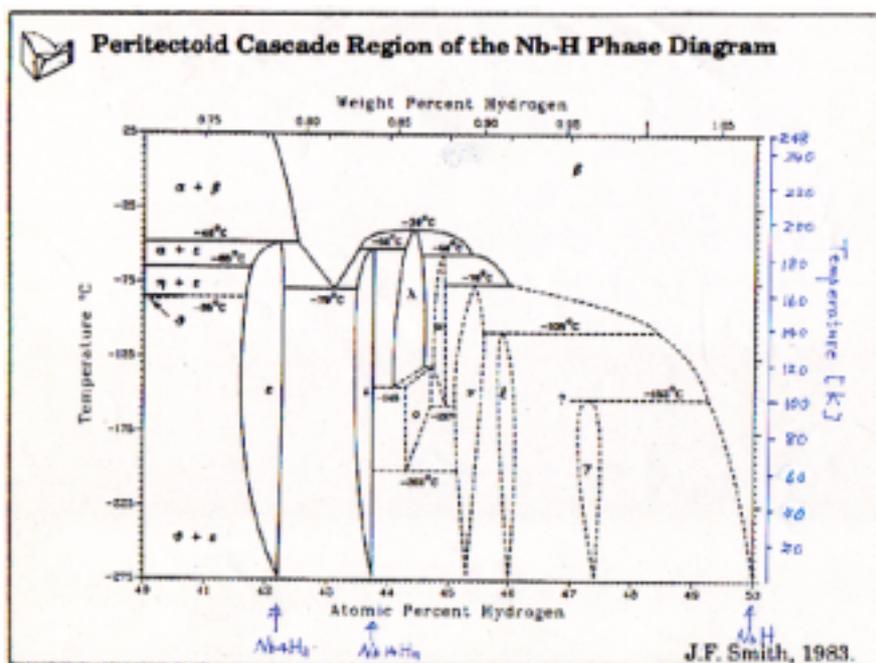


図 4-4 . ニオブ-水素系の相図

#### 4.1.5 現在の水素病対策

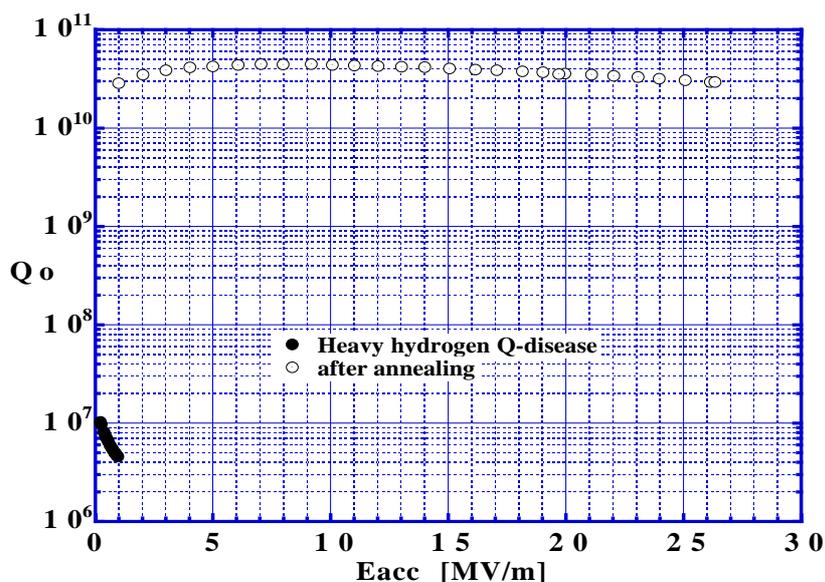


図 4-5. 真空熱処理 (アニール) による水素病からの回復

ニオブ空洞に吸蔵された水素は 600 以上の温度の真空熱処理（アニール）により容易に脱ガスされ、水素病は解消する。図 4-5 は、水素病を起こした空洞で 750 x5 時間の熱処理により水素病が解消された例である。

## 4.2 本研究での水素病の評価法

我々は後の調査で表面処理毎に水素病の有無を調べるが、この水素病の評価は次のような方法で行う。空洞を最初、300K から 4.2K の間を急冷冷却し（約 45 分）、その後液体ヘリウム温度を 4.2K から 1.5K まで冷却しながら超伝導ニオブ空洞の表面抵抗の温度依存性を測定する。そして、その温度依存性を次式でフィットして残留表面抵抗  $R_{res}$  を求める（付録 A-4）。

$$R_s = A \cdot \frac{\omega^2}{T} \cdot e^{-\frac{\Delta_0}{k_B T}} + R_{res}$$

また、高電界性を調べるために 1.5K 付近で  $Q-E_{acc}$  カーブを測定し、 $Q$  値の高電界依存性を測定する。これらの測定の後、空洞を 100K 付近に昇温し、その温度付近で 16 時間保持する。そして、再び 4.2K まで急冷した後減圧して更に 1.5K まで冷却して  $R_{res}$  の測定、高電界の測定を行い、100K 保持による  $R_{res}$  の増分を用い水素病を評価する。

## 4.3 ニオブ中の水素濃度の測定法

我々は後述の研究の中で、水素吸蔵メカニズムについて調査するためニオブサンプルを色々な方法で処理し、そのサンプル中の水素を溶融ガス分析法にて分析した。ここではそのためのニオブサンプルの試料作りと水素濃度の測定法について述べる。

### 4.3.1 テストサンプルの製作

L バンド空洞製作用の材料と同じニオブ板材（RRR=200、厚み 2.5mm、東京電解製）を用いて以下の手順でニオブサンプルを製作した。ニオブサンプルの製作法は実験目的に応じて異なる。

#### (A)放電加工による水素吸蔵を調べる場合

- 1) ニオブ板材の真空アニール（750、3 時間）
- 2) 放電加工でのニオブサンプルの切出し
- 3) 空気中で乾燥後、試験管中に純窒素ガスを導入し封入
- 4) ニオブサンプルの水素分析（外注）

ここで、1) は予めニオブに含有する水素を除去するために行った。

3) は処理以後のニオブサンプルに空気中から水素が入ることを懸念して行った。

#### (B)色々なプロセスによる水素吸蔵を調べる場合

- 1) 放電加工でのニオブサンプルの切出し
- 2) 化学研磨液 (46% 沸酸:61% 硝酸:85% 磷酸=1:1:1 (体積比)) で酸洗いして酸化膜を除去
- 3) 真空アニール (750、3時間)
- 4) 色々な処理
- 5) 空気中で乾燥後、試験管中に空気を純窒素ガスで置換し封入
- 6) ニオブサンプルの水素分析 (外注)

2) は、放電加工中、加工面に酸化膜や水素化物ができるのでそれを除去するため、また次の熱処理でニオブ材の表面汚染が拡散して材料劣化を起さないようにするために行った。3) は放電加工時に水素がニオブに吸蔵されることが分かったので、後の処理にその影響がでないようにするために行った。

#### 4.3.2 ニオブサンプルの水素濃度の測定法

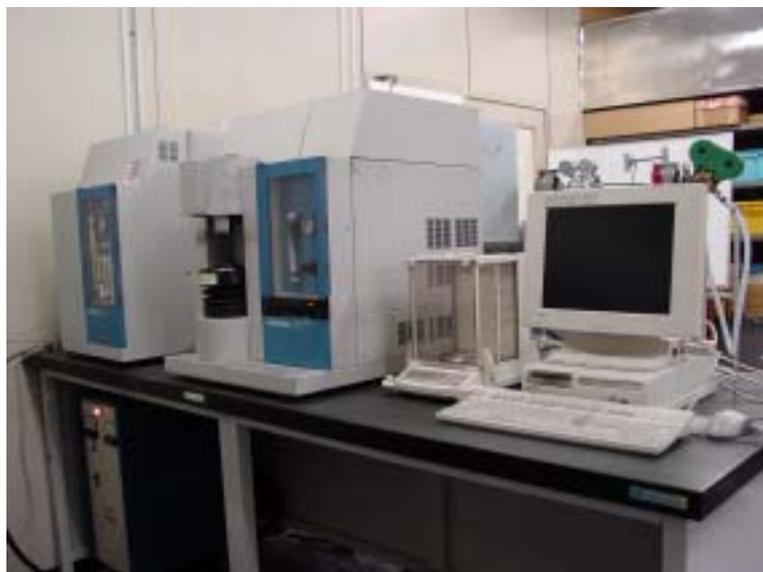
ニオブサンプルの水素濃度の測定は、外部の専門メーカーに委託した。分析装置の写真を図 4-6 に示す。図の堀場製作所の水素分析装置 EMGA-621W 或いは LECO 社の水素濃度分析装置 RH-404 により測定したが、その分析手順は以下の通りである。

- 0) 金切り鋏でサンプルを炉に入るよう細かく切断し 0.2g 入れる。
- 1) サンプルを加熱して溶解し、このとき出て来たガス成分を純アルゴンに混ぜて流し出す。
- 2) 1) のガスから固形物成分を除去する。
- 3) 2) のガスから  $\text{CO}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{N}_2$  を除去する。
- 4) 導入したアルゴンガスと  $\text{H}_2$  を含んだ 3) のガスの熱伝導率の比より  $\text{H}_2$  の含有量を求める。

従って、この方法で求められる水素濃度はバルク全体での平均値図である。サンプルに吸蔵された水素の分布位置についての情報を得るためには、別の方法を考える必要がある。

尚、真空焼鈍にて脱ガスしたサンプルの水素濃度は 1ppm 以下であった。メーカーの保証する測定精度は 2ppm である。経験的には 1ppm での再現性はある。1 回の測定で必要なニオブの量は 0.2g で

ある。我々の分析では、各々の処理に対して、0.2g の分析を 10 回くり返してもらい、その平均値と標準偏差を見た。



4-6. 金属溶融水素濃度分析装置（東京電解株式会社）

#### 4.3.3 サンプル厚みと分析感度

表 4-1 上段は、750 x 5 時間の真空熱処理でニオブ板（RRR=200、厚み 2.5mm）を処理し、水素を完全に脱ガスした後、放電加工（EDM）で切断して作ったサンプルの水素分析結果である。5.2ppm の吸蔵水素が検出された。表 4-1 下段は、同時に製作した他のニオブサンプルを 750 x 3 時間の真空熱処理した場合の水素分析結果であり、0.5ppm であった。アニールにより確かに水素が除去されている。上段のサンプル中の吸蔵水素は、EDM 切断中に入ったものと推察される。

表 4-1. 真空焼鈍による水素の脱ガス（データは 2 回測定の平均値）

サンプル	水素濃度 [ ppm ]
EDM ニオブサンプル	5.2
上記サンプルを真空焼鈍（750 、 3 時間）	0.5

サンプル寸法：厚さ 2.5mm、幅 10mm、長さ 10mm

EDM 切断中にニオブに吸蔵される水素量は、その切断面から侵入すると考えられる。切断条件、切断面積が同じであれば、その切断面に垂直なサンプル厚さに関係なく同じ量の水素が侵入するはずである。そこで、そのサンプル厚みを色々変えて切断してそのサン

プル中の水素分析をした場合、サンプルのバルク全体の平均水素濃度（金属溶融水素分析結果）はサンプルの厚みに逆比例した結果となるはずである。つまり、EDM 切断面を介して侵入する水素については、金属溶融水素分析法の分析感度は侵入面に垂直なサンプル厚みに強く依存すると予想された。このことを調べるために、我々は水素脱ガスしたニオブ板を EDM で色々な厚さに切断して、その水素濃度を測定した。結果は予想通り水素濃度がテストサンプルの厚みに逆比例するものであった（図 4-7）[4-3]。ここで、テストサンプルの水素濃度は厚みに逆比例する成分と厚みに依存しない一定成分の合計であった。前者は EDM 面からの水素吸蔵を強く示唆していると思われる。また後者は厚みに比例した水素吸蔵量があったと考えれば説明がつき、EDM 面以外からも水素吸蔵があったことを示唆していると考えられる。この結果については 8 章で再度議論する。

この試験以後、表面からの水素吸蔵調査の感度を上げるためにサンプル形状を厚み 1mm ないし 0.5mm、幅 2.5mm の細長い棒状に切換えた。その結果水素濃度の感度が凡そ 10 倍に向上したと推測される。

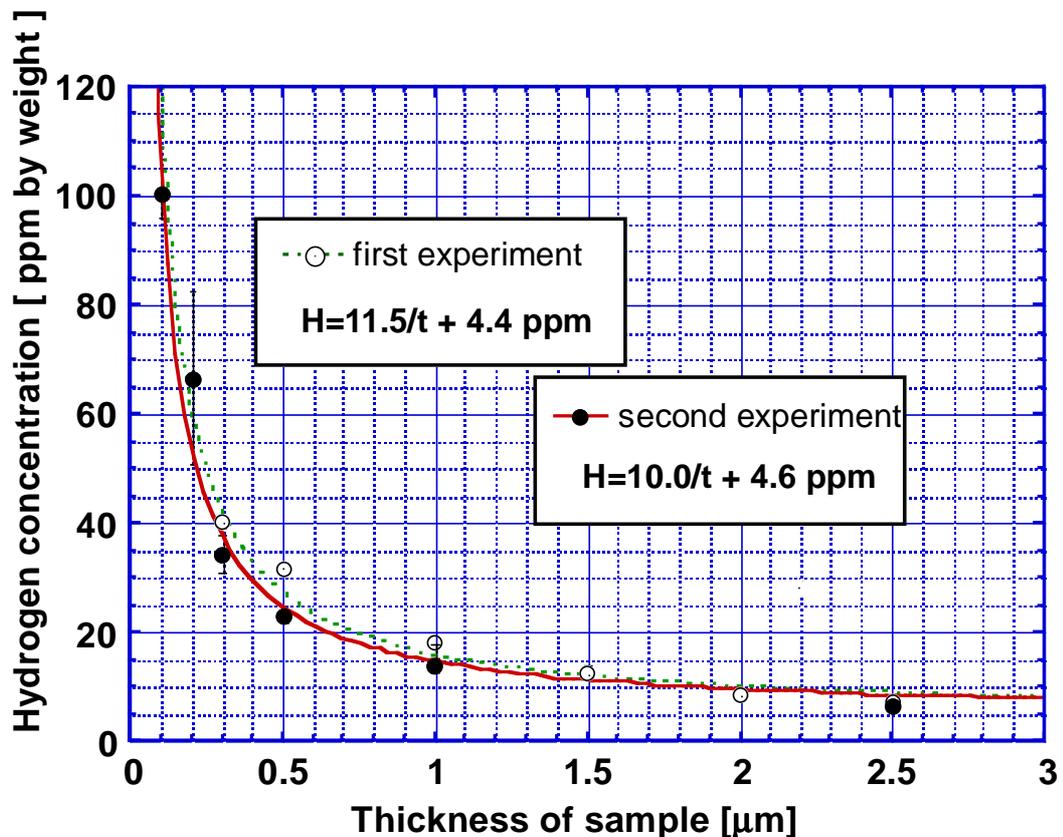


図 4-7 . ニオブサンプルの水素濃度の厚み依存性

## 参考文献

- [4-1] B. Bonin, et al., "Q degradation of Niobium cavities due to Hydrogen contamination", Proceedings of the 5<sup>th</sup> Workshop on RF Superconductivity, 210-245(1991)
- [4-2] K. Saito and P. Kneisel, "Q<sub>0</sub>-DEGRADATION DUE TO HYDROGEN IN HIGH PURE NIOBIUM CAVITIES", Proceedings of the 18<sup>th</sup> Linear Accelerator Meeting in Japan, 299-303(1993)
- [4-3] T. Higuchi et al., "HYDROGEN Q-DISEASE AND ELECTROPOLISHING", Proceedings of the 10<sup>th</sup> Workshop on RF Superconductivity, to be published (2001)